

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-191070

(43)Date of publication of application : 21.08.1991

(51)Int.Cl. C23C 18/48
C23C 18/34
C23C 18/52

(21)Application number : 01-328970

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 19.12.1989

(72)Inventor : SENDA ATSUO

NAKAGAWA TAKUJI

TAKANO YOSHIHIKO

(54) ELECTROLESS PLATING BATH

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable the deposition of a plating film of Zn or other metal acting as catalytic poison as well as a plating film of Ni adaptable to plating with the conventional reducing agent by using $TiCl_3$ as a reducing agent in an electroless plating bath contg. a metal such as Ni, Zn or As or an alloy thereof.

CONSTITUTION: $TiCl_3$ is used as a reducing agent in an electroless plating bath contg. Ni, Zn, As, Cd, In, Sb, Pb or an alloy contg. such metals. A plating film of As, Pb, Ag, Cd, In, Sb or an alloy based on such metals inadaptable to electroless plating can be deposited. A plating film of Ni adaptable to electroless plating with the conventional reducing agent such as hypophosphite can also be deposited.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

THIS PAGE BLANK (user)

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03191070 A**

(43) Date of publication of application: **21.08.91**

(51) Int. Cl

C23C 18/48

C23C 18/34

C23C 18/52

(21) Application number: **01328970**

(22) Date of filing: **19.12.89**

(71) Applicant: **MURATA MFG CO LTD**

(72) Inventor: **SENDA ATSUO
NAKAGAWA TAKUJI
TAKANO YOSHIHIKO**

(54) **ELECTROLESS PLATING BATH**

(57) Abstract:

PURPOSE: To enable the deposition of a plating film of Zn or other metal acting as catalytic poison as well as a plating film of Ni adaptable to plating with the conventional reducing agent by using $TiCl_3$ as a reducing agent in an electroless plating bath contg. a metal such as Ni, Zn or As or an alloy thereof.

CONSTITUTION: $TiCl_3$ is used as a reducing agent in an electroless plating bath contg. Ni, Zn, As, Cd, In, Sb, Pb or an alloy contg. such metals. A plating film of As, Pb, Ag, Cd, In, Sb or an alloy based on such metals inadaptable to

electroless plating can be deposited. A plating film of Ni adaptable to electroless plating with the conventional reducing agent such as hypophosphite can also be deposited.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (uspro)

⑫ 公開特許公報(A)

平3-191070

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)8月21日

C 23 C 18/48
18/34
18/526686-4K
6686-4K
6686-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 無電解めっき浴

⑯ 特 願 平1-328970

⑰ 出 願 平1(1989)12月19日

⑱ 発 明 者 千 田 厚 生 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内
 ⑲ 発 明 者 中 川 卓 二 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内
 ⑳ 発 明 者 高 野 良 比 古 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内
 ㉑ 出 願 人 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神2丁目26番10号

明 細 書

1. 発明の名称

無電解めっき浴

2. 特許請求の範囲

Ni、Zn、As、Cd、In、Sb、Pbおよびこれらを含む合金からなる無電解めっき浴において、

還元剤としてTiCl₃を用いることを特徴とする無電解めっき浴。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は無電解めっき浴に関するものである。

(従来の技術)

無電解めっきと呼ばれる化学還元めっきは、還元剤の働きにより、無電解めっき浴中に溶解したCo、Ni、Cu、Pd、Ag、Sn、Pt、Auなどの金属を還元して、被めっき物の上に金属膜として析出させるものであり、セラミックや樹脂の表面などへのめっきに利用されている。

この無電解めっきは電気を用いることなく、不導体表面へのめっきが可能となるほか、均一な膜

が得られ、また、湿式であるため複雑な形状の被めっき物にもめっき膜の形成が均一に行なえるという特徴がある。さらに、スパッタリングや真空蒸着などの真空被膜形成法と比較して、装置が安価で、連続操作も可能なため、量産性に優れているという特徴も有している。

無電解めっき液は、析出させる金属、還元剤、還元剤およびpH調整剤を基本成分としているが、通常還元剤には、ホルムアルデヒド、ヒドラジン、次亜リン酸塩、水素化ホウ素化合物などが用いられている。

(解決しようとする問題点)

これらの還元剤で無電解めっきが可能な金属としては、Co、Ni、Cu、Pd、Ag、Pt、Auに限定されていた。

これらの金属はそれぞれ単独で無電解めっきが可能であるが、一般的に析出皮膜中に還元剤の分解によるリンやホウ素が包含されて析出する。たとえば、Niの場合には、還元剤として次亜リン酸塩を使用すると、Ni-P合金が析出し、また還元

剤として水素化ホウ素化合物を使用すると、Ni-B合金が析出する。

一方、V、Mn、Fe、Zn、Mo、W、Re、Ti、はCo、Ni、Cuなどのめっき析出に伴って、すなわち、共析の状態でのみ無電解めっきが可能となる。たとえば、ZnはNi-Zn-P合金としてめっき析出が可能であるが、Zn単独金属としてめっき析出は不可能である。

これに対して、As、Cd、In、Sb、Pbはいかなる還元剤で無電解めっきを行なってもめっき析出が不可能な金属である。これはこれらの金属が触媒毒そのものであり、無電解によるめっき析出が不可能である。

上記以外の金属であるSnについては、いまだ無電解めっきが不可能とされていたが、昭和57年(1982年)に発行された「金属表面技術」の第375頁〜第379頁に掲載されている「3価のチタンを還元剤とするスズの無電解めっき」の発表において、TiCl₃を還元剤とする無電解めっき浴においてはじめてめっき析出が可能である

とされている。

しかしながら、このときSn以外で、いまだ無電解めっきが不可能とされていた金属については、なんら研究が行なわれておらず、その後なんらの進展もみられない。

したがって、いまだZn、As、Cd、In、Sb、Pbなどの触媒毒となる金属については、無電解めっきが不可能とされていた。

(問題点を解決するための手段)

発明者等は、いまだ無電解めっきが不可能と判断されていたZn、As、Cd、In、Sb、Pbなどの触媒毒となる金属について研究を進めた結果、Snの無電解めっき浴の還元剤であるTiCl₃を用いることにより、無電解めっきが可能になることを見出したのである。

したがって、この発明は、触媒毒となるZn、As、Cd、In、Sb、Pbなどの金属や、その他、従来の還元剤で無電解めっきが可能であったNiについても、無電解めっき被膜が析出可能となる無電解めっき浴を提供することを目的とするものである。

(作用および効果)

還元剤としてTiCl₃を用いることにより、Ti³⁺が次の反応式により酸化され、このときに放出される電子によりめっき液中の金属イオンを還元し、金属析出皮膜の形成を可能とする。



したがって、この発明によれば、従来無電解めっきが不可能とされていたAs、Pd、Ag、Cd、In、Sbおよびこれらを主体とする合金についてめっき被膜の析出が可能となる。しかも、次亜リン酸塩など従来の還元剤で無電解めっきが可能であったNiについても、この発明にかかる還元剤のTiCl₃を用いることにより、無電解めっき被膜が析出可能である。

また、上式より明らかなように、めっきの段階で水素の発生がみられず、ホルムアルデヒド、ヒドラジン、次亜リン酸塩、水素化ホウ素化合物などの還元剤を使用したときのように、水素発生による酸化物セラミックの還元という悪影響も生じない。したがって、誘電体セラミック、酸化物磁性

この発明の要旨とするところは、Ni、Zn、As、Cd、In、Sb、Pbおよびこれらを含む合金からなる無電解めっき浴において、

還元剤としてTiCl₃を用いることを特徴とする無電解めっき浴である。

この発明の無電解めっき浴を用いてめっき皮膜を析出する被めっき物としては、ガラス、樹脂、セラミックなどの不導体のほか、銅、鉄、ニッケルなど導体にも利用することができる。

不導体を被めっき物とする時は、通常の無電解めっきと同じく、塩化銅溶液、塩化パラジウム溶液などを用いた感受性化、活性化が実施される。その他、前処理として、真空技術によるパラジウムや銀などによる活性化でもよい。

また、導体を被めっき物とする時は、前処理を行ってもよいが、酸洗などによる表面浄化を行ってから直接めっき工程に付してもよい。

この発明の無電解めっき浴を使用するとき、その浴の温度は20〜90℃、pHは2〜10に設定される。

第 1 表

成 分	濃 度 (mol/l)
SbCl ₃	0.08
EDTA	0.08
クエン酸	0.34
TiCl ₃	0.04
ニトリロ-3-酢酸	0.20

このとき、めっき浴のpHは6~9に調整される。pHの調整はアンモニア水で行われる。また、めっき浴の温度は10~30℃に調整される。

上記しためっき浴組成、めっき条件で、被めっき物としてアルミナ基板を用いてめっき処理したところ、30分後に3μmの無電解めっき皮膜が形成された。

実施例 2.

この実施例は、めっき金属がAsの例について説明したものである。

体(フェライト)、酸化物半導体セラミックなどを対象として無電解めっきを行っても、電気的特性を低下させるという恐れもなくなる。

さらに、還元剤の分解生成物、たとえば、リンやホウ素を含まない金属皮膜の形成が可能となる。しかも、従来の無電解めっき浴では、還元剤は金属源に対して等モル程度含有させていたが、この発明によれば、等モル以下で実施することができる。

(実施例)

実施例 1.

この実施例は、めっき金属がSbの例について説明したものである。

金属源としてSbCl₃、この錯化剤としてEDTA、およびクエン酸、還元剤としてTiCl₃、Tiの錯化剤としてニトリロ-3-酢酸を使用した。

この成分からなるめっき浴組成として、第1表に示す割合からなるものを用いた。

(以下、余白)

金属源としてNaAsO₂、この錯化剤としてEDTA、およびクエン酸、還元剤としてTiCl₃、Tiの錯化剤としてニトリロ-3-酢酸を使用した。

この成分からなるめっき浴組成として、第2表に示す割合からなるものを用いた。

第 2 表

成 分	濃 度 (mol/l)
NaAsO ₂	0.08
EDTA	0.08
クエン酸	0.34
TiCl ₃	0.04
ニトリロ-3-酢酸	0.20

このとき、めっき浴のpHは6~10に調整される。pHの調整はアンモニア水で行われる。また、めっき浴の温度は70~90℃に調整される。

上記しためっき浴組成、めっき条件で、被めっき物としてアルミナ基板を用いてめっき処理した

ところ、30分後に0.5μmの無電解めっき皮膜が形成された。

実施例 3.

この実施例は、めっき金属がCdの例について説明したものである。

金属源としてCdCl₂・2½H₂O、この錯化剤としてEDTA、およびクエン酸、還元剤としてTiCl₃、Tiの錯化剤としてニトリロ-3-酢酸を使用した。

この成分からなるめっき浴組成として、第3表に示す割合からなるものを用いた。

第 3 表

成 分	濃 度 (mol/l)
CdCl ₂ ・2½H ₂ O	0.08
EDTA	0.08
クエン酸	0.34
TiCl ₃	0.04
ニトリロ-3-酢酸	0.20

第 4 表

成 分	濃 度 (mol/l)
$\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.08
クエン酸	0.34
TiCl_4	0.04
ニトリロ-3-酢酸	0.20

このとき、めっき浴のpHは9~10に調整される。pHの調整はアンモニア水で行われる。また、めっき浴の温度は70~90℃に調整される。

上記しためっき浴組成、めっき条件で、被めっき物としてアルミナ基板を用いてめっき処理したところ、30分後に1μmの無電解めっき皮膜が形成された。

実施例4.

この実施例は、めっき金属がInからなる例について説明したものである。

金属源として $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、この錯化剤としてクエン酸、還元剤として TiCl_4 、Tiの錯化剤としてニトリロ-3-酢酸を使用した。

この成分からなるめっき浴組成として、第4表に示す割合からなるものを用いた。

(以下、余白)

このとき、めっき浴のpHは9~10に調整される。pHの調整はアンモニア水で行われる。また、めっき浴の温度は70~90℃に調整される。

上記しためっき浴組成、めっき条件で、被めっき物としてアルミナ基板を用いてめっき処理したところ、30分後に1μmの無電解めっき皮膜が形成された。

実施例5.

この実施例は、めっき金属がPbからなる例について説明したものである。

金属源として PbCl_2 、この錯化剤としてEDTA、

およびクエン酸、還元剤として TiCl_4 、Tiの錯化剤としてニトリロ-3-酢酸を使用した。

この成分からなるめっき浴組成として、第5表に示す割合からなるものを用いた。

第 5 表

成 分	濃 度 (mol/l)
PbCl_2	0.08
EDTA	0.08
クエン酸	0.34
TiCl_4	0.04
ニトリロ-3-酢酸	0.20

このとき、めっき浴のpHは7~10に調整される。pHの調整はアンモニア水で行われる。また、めっき浴の温度は20~30℃に調整される。

上記しためっき浴組成、めっき条件で、被めっき物としてアルミナ基板を用いてめっき処理したところ、30分後に2μmの無光沢な無電解めっき皮

膜が形成された。

実施例6.

この実施例は、めっき金属がZnからなる例について説明したものである。

金属源として ZnCl_2 、この錯化剤としてEDTA、およびクエン酸、還元剤として TiCl_4 、Tiの錯化剤としてニトリロ-3-酢酸を使用した。

この成分からなるめっき浴組成として、第6表に示す割合からなるものを用いた。

第 6 表

成 分	濃 度 (mol/l)
ZnCl_2	0.08
EDTA	0.08
クエン酸	0.34
TiCl_4	0.04
ニトリロ-3-酢酸	0.20

このとき、めっき浴のpHは9~10に調整される。

第 7 表

成 分	濃 度 (mol/l)
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.08
酒石酸ナトリウム	0.16
TiCl_3	0.04
ニトリロ-3-酢酸	0.20

このとき、めっき浴のpHは8~10に調整される。pHの調整はアンモニア水で行われる。また、めっき浴の温度は70~90℃に調整される。

上記しためっき浴組成、めっき条件で、被めっき物としてアルミナ基板を用いてめっき処理したところ、30分後に0.5μmの半光沢の無電解めっき皮膜が形成された。

実施例 8.

この実施例は、めっき金属がInとSbの合金からなる例について説明したものである。

金属源として $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 SbCl_3 、これらの

pHの調整はアンモニア水で行われる。また、めっき浴の温度は80~90℃に調整される。

上記しためっき浴組成、めっき条件で、被めっき物としてアルミナ基板を用いてめっき処理したところ、60分後に0.4μmの無電解めっき皮膜が形成された。

実施例 7.

この実施例は、めっき金属がNiからなる例について説明したものである。

金属源として $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、この錯化剤として酒石酸ナトリウム、還元剤として TiCl_3 、Tiの錯化剤としてニトリロ-3-酢酸を使用した。

この成分からなるめっき浴組成として、第7表に示す割合からなるものを用いた。

(以下、余白)

錯化剤としてEDTA、およびクエン酸、還元剤として TiCl_3 、Tiの錯化剤としてニトリロ-3-酢酸を使用した。

この成分からなるめっき浴組成として、第8表に示す割合からなるものを用いた。

第 8 表

成 分	濃 度 (mol/l)
$\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.06
SbCl_3	0.02
EDTA	0.08
クエン酸	0.34
TiCl_3	0.04
ニトリロ-3-酢酸	0.20

このとき、めっき浴のpHは7~9に調整される。pHの調整はアンモニア水で行われる。また、めっき浴の温度は40~50℃に調整される。

上記しためっき浴組成、めっき条件で、被めっ

き物としてアルミナ基板を用いてめっき処理したところ、30分後に2μmのInSb合金無電解めっき皮膜が形成された。

実施例 9.

この実施例は、めっき金属がAsとGaの合金からなる例について説明したものである。

金属源として NaAsO_2 、 GaCl_3 、これらの錯化剤としてEDTA、およびクエン酸、還元剤として TiCl_3 、Tiの錯化剤としてニトリロ-3-酢酸を使用した。

この成分からなるめっき浴組成として、第9表に示す割合からなるものを用いた。

(以下、余白)

第 9 表

成 分	濃 度 (mol/l)
NaAsO ₂	0.04
GaCl ₃	0.04
EDTA	0.08
クエン酸	0.34
TiCl ₃	0.04
ニトリロ-3-酢酸	0.20

このとき、めっき浴のpHは9~10に調整される。
pHの調整はアンモニア水で行われる。また、め
っき浴の温度は70~90℃に調整される。

上記しためっき浴組成、めっき条件で、被め
っき物としてアルミナ基板を用いてめっき処理した
ところ、60分後に1μmのGaAs合金無電解めっき皮
膜が形成された。

なお、上記した各実施例では、Tiの錯化剤とし
てニトリロ-3-酢酸を使用した。これはめ

き浴の安定化のために使用したもので、必ずしも
めっき浴中に含有させる必要はない。

特許出願人

株式会社 村田製作所